

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-101489

(43)Date of publication of application : 21.04.1998

(51)Int.Cl.

C30B 29/22  
C30B 1/02  
C30B 29/32  
H01B 3/00

(21)Application number : 08-263349

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &amp; TECHNOL

(22)Date of filing : 03.10.1996

(72)Inventor : MIZUTA SUSUMU  
KUMAGAI TOSHIYA  
MANABE TAKAAKI  
YAMAGUCHI ITSUKI  
KIN SHIYOUNGEN  
KONDO WAKICHI(54) PRODUCTION OF COMPOSITE METAL OXIDE EPIAXIAL FILM HAVING PEROVSKITE  
STRUCTURE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a composite metal oxide epitaxial film having a perovskite structure, enabling to obtain the film high in epitaxy in good production efficiency and at a low cost by subjecting a thin film comprising a prescribed mixture of organic group-bound metal compounds and formed on a single crystal substrate to a preliminary calculation process and subsequently to a main calcination process under specific conditions, respectively.

SOLUTION: This method for producing a composite metal oxide epitaxial film having a perovskite structure comprises preliminarily calcining a thin film formed on a single crystal (e.g. SrTiO<sub>3</sub> single crystal) substrate, comprising an organic group-bound metal compound mixture (e.g. a 1:1 mixture of barium naphthenate with titanium naphthenate) having a metal component composition corresponding to the prescribed perovskite structure and preferably having a thickness of 0.05–5µm at an oxygen partial pressure of 0–10–2atm, preferably 10–3 to 10–4atm, at a temperature of 150–400° C, preferably 200–300° C, and subsequently mainly calcining the product at an oxygen partial presser of preferably 0–10–2 at a temperature of ≥500° C, preferably 600–1000° C. Thus, a composite metal oxide (e.g. BaTiO<sub>3</sub>) film preferably having a thickness of 0.05–5µm is obtained.

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

## [Claim(s)]

[Claim 1]A thin film which consists of a mixture of an organic group binder metal compound which has the metallic component presentation corresponding to a predetermined perovskite presentation formed on a monocrystal substrate, A manufacturing method of a composite metal oxide epitaxial film which has a perovskite structure carrying out heating calcination at temperature of not less than 500 \*\*, and considering it as a thin film of a composite metal oxide after carrying out heating calcination at 150–400 \*\* under conditions of oxygen tension of  $0 - 10^{-2}$  atm.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

#### [0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacturing method of the composite metal oxide epitaxial film which has a metal perovskite structure.

#### [0002]

[Description of the Prior Art] The composite metal oxide epitaxial film which has a perovskite structure can be used as functional materials, such as dielectric materials, piezo electric crystal material, a collector material, and a ferroelectric material. As a manufacturing method of such a material, although PVD and gaseous phase methods, such as a CVD method, are known, these methods may yet be satisfied in respect of productive efficiency.

#### [0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention makes it the technical problem to provide the method that the composite metal oxide epitaxial film which has a perovskite structure can be manufactured with sufficient productive efficiency.

#### [0004]

[Means for Solving the Problem] This invention persons came to complete this invention, as a result of repeating research wholeheartedly that said technical problem should be solved. Namely, a thin film which consists of a mixture of an organic group binder metal compound which has the metallic component presentation corresponding to a predetermined perovskite presentation formed on a monocrystal substrate according to this invention. After carrying out heating calcination at 150–400 \*\* under conditions of oxygen tension of 0 – 10 <sup>-2</sup> atm, a manufacturing method of a composite metal oxide epitaxial film which has a perovskite structure carrying out heating calcination at temperature of not less than 500 \*\*, and considering it as a thin film of a composite metal oxide is provided.

#### [0005]

[Embodiment of the Invention] In the manufacturing method of the composite metal oxide (only henceforth metallic oxide) epitaxial film which has a perovskite structure of this invention, the thin film which consists of a mixture of the organic group binder metal compound corresponding to the component composition of the metallic oxide is first formed on a monocrystal substrate. An organic group binder metal compound (only henceforth metallic compounds) shows fusibility to an organic solvent, and metaled organic acid salt and complex should just be included by such thing. As those examples, for example Naphthenic acid, 2-ethylhexanoic acid, Metal salt of organic acid, such as caprylic acid, stearic acid, lauric acid, butanoic acid, propionic acid, oxalic acid, citrate, lactic acid, phenol, catechol, benzoic acid, salicylic acid, and EDTA, metal complexes, such as metal acetylacetone, etc. are mentioned. The presentation of the metallic oxide of a perovskite structure is expressed with a following formula.

A shows type metal, such as Ba, Sr, Ca, Mg, Pb, and La, among an  $ABO_3$  type. B shows transition metals, such as Ti, Zr, Fe, Mn, Co, nickel, Nb, and Ta. The mixture of said metallic compounds consists of a mixture of the component composition corresponding to the presentation of the metallic oxide of this perovskite structure.

[0006] What is necessary is to apply the organic solvent solution of the metallic compounds on a monocrystal substrate, and just to dry, in order to form the thin film which consists of a metallic-

compounds mixture on a monocrystal substrate. The above mentioned \*\*\* metallic compounds may be dissolved as an organic solvent, and various kinds of things should be just independent, or it is used in the form of a mixture. As such a solvent, for example Hexane, octane, benzene, Hydrocarbon, such as toluene and a tetralin, methanol, ethanol, propanol, Alcohols, such as butanol and amyl alcohol, acetone, methyl ethyl ketone, Aldehyde, such as ketone, such as an acetylacetone, and dibutyl ether. Formic acid, acetic acid, propionic acid, butanoic acid, caprylic acid, lauric acid, stearic acid, Naphthenic acid, RINO acid, oleic acid, oxalic acid, citrate, lactic acid, phenol, Ester acid, such as organic acid, such as P-torr yne acid, and butyl butyrate. Heterocyclic substances, such as sulfur content compounds, such as amide, such as amines, such as dimethylamine and aniline, N-methylacetamide, and formamide, and dimethyl SUHOKISHIDO, pyridine, and furfural, can be mentioned. These organic solvents are suitably selected in one sort or two sorts or more of combination according to the kind of metallic-compounds mixture used concretely. Into a metallic-compounds mixture solution, a proper quantity of polymeric materials can be added as a viscosity modifier. Although the metallic-compounds mixture concentration in particular in a solution is not restrained but the maximum is suitably decided with the degree of \*\* of a metallic-compounds mixture, etc., generally it is 3 to 40 % of the weight. As a method of applying a metallic-compounds mixture solution on a monocrystal substrate, various kinds of methods, such as a publicly known method, for example, dip coating, a spray method, and the brush applying method, can be used conventionally. Desiccation after solution spreading is carried out by the method etc. which combined reduced pressure drying, stoving, and them. Complete drying of the thin film of the metallic-compounds mixture formed on a substrate may not be carried out, and it may contain the solvent for how many minutes. 0.05-5 micrometers of thickness of the metallic-compounds mixture thin film formed on a substrate are 0.1-2 micrometers preferably.

[0007]The temporary baking process which carries out heating calcination of the thin film of the metallic-compounds mixture formed on the substrate as mentioned above at 150-400 \*\* under the conditions of the oxygen tension of  $0 - 10^{-2}$  atm in this invention, After the temporary calcination, it calcinates using two steps of baking processes of this baking process which carries out heating calcination at the temperature of not less than 500 \*\*. the oxygen tension in said temporary baking process --  $0 - 10^{-2}$  atm -- it is  $10^{-3} - 10^{-4}$  atm preferably, and 150-400 \*\* of calcination temperature is 200-300 \*\* preferably. Firing time is 60 to 120 minutes preferably for 10 to 360 minutes. Said oxygen tension conditions can be formed by adoption of inactive gas, such as adoption and argon gas of decompression, nitrogen gas, and gaseous helium. It makes it possible to raise remarkably the epitaxial nature of the metal oxide film obtained by this following baking process by adoption of this temporary baking process.

[0008]although the oxygen tension in particular in said this baking process is not restrained -- general --  $0 - 10^{-2}$  atm -- they are  $10^{-4} - 10^{-3}$  atm preferably. Not less than 500 \*\* of calcination temperature is 600-1000 \*\* preferably, and the upper limit temperature is about 1500 \*\*. Firing time is 20 to 60 minutes preferably for 10 to 360 minutes. By this baking process of this, the metallic-oxide epitaxial thin film formed on the monocrystal substrate is obtained. 0.05-5 micrometers of thickness of this thin film are 0.1-2 micrometers preferably.

[0009]aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, LaAlO<sub>3</sub>, MgO, etc. are used as a monocrystal substrate used by this invention. The grating constant mostly the monocrystal substrate used by this invention with the grating constant of the metallic oxide formed on it A match, Usually, it is preferred that the inharmonious rate of the grating constant of a metallic oxide uses less than 2% of thing, and it can obtain the metallic oxide of high epitaxial nature by adoption of such a monocrystal substrate.

[0010]

[Example]Next, an example explains this invention still in detail.

After applying to a SrTiO<sub>3</sub> single crystal (100) side the toluene solution which mixed naphthenic acid titanium with example 1 naphthenic-acid barium to 1:1, Among Ar air current ( $po_2=2\times10^{-4}$  atm) which contains oxygen slightly, the 2h temporary-quenching back was performed at 250 \*\*, 850 \*\*1h heat treatment was performed in the same atmosphere, and the BaTiO<sub>3</sub> film was made. The intensity ratio of the XRD intensity (200) of a BaTiO<sub>3</sub> film and substrate SrTiO<sub>3</sub> (200) was 0.11. Epitaxy was checked with beta-scan.

[0011]After [ after applying using the same solution as comparative example 1 Example 1 and a substrate ] 450 \*\* 10-minute temporary quenching in the air, Heat-treating 1h at  $P_{O_2}=2 \times 10^{-4}$  atm and 850 \*\*, the intensity ratio of a  $BaTiO_3$  film (200) and substrate  $SrTiO_3$  (200) was 0.03 similarly. Epitaxy was checked with beta-scan. In this case, the XRD intensity of the  $BaTiO_3$  film fell to one fourth by carrying out temporary quenching at 450 \*\* among the air.

[0012]

[Effect of the Invention]According to this invention, the metal oxide thin film which has a high perovskite structure of epitaxy can be obtained often [ productive efficiency ] and cheaply. This metal oxide film can be advantageously used based on that high epitaxy as various kinds of functional materials, for example, dielectric materials, piezoelectric material, a collector material, strong dielectric intermediary object material, a magnetoresistance effect material, etc.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-101489

(43)公開日 平成10年(1998)4月21日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 30 B 29/22  
1/02  
29/32  
H 01 B 3/00

識別記号  
F I  
C 30 B 29/22  
1/02  
29/32  
H 01 B 3/00

審査請求 有 請求項の数1 OL (全 3 頁)

(21)出願番号 特願平8-263349

(22)出願日 平成8年(1996)10月3日

(71)出願人 000001144  
工業技術院長  
東京都千代田区霞が関1丁目3番1号  
(72)発明者 水田 進  
茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院  
物質工学工業技術研究所内  
(72)発明者 熊谷 俊弥  
茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院  
物質工学工業技術研究所内  
(72)発明者 真部 高明  
茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院  
物質工学工業技術研究所内  
(74)指定代理人 工業技術院物質工学工業技術研究所長  
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ベロブスカイト構造を有する複合金属酸化物エピタキシャル膜の製造方法

(57)【要約】

【課題】 ベロブスカイト構造を有する複合金属酸化物エピタキシャル膜を生産効率よく製造し得る方法を提供する。

【解決手段】 単結晶基板上に形成された所定のベロブスカイト組成に対応する金属成分組成を有する有機基結合金属化合物の混合物からなる薄膜を、0~10<sup>-2</sup> atmの酸素分圧の条件下で150~400°Cで加熱焼成した後、500°C以上の温度で加熱焼成して複合金属酸化物の薄膜とすることを特徴とするベロブスカイト構造を有する複合金属酸化物エピタキシャル膜の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 単結晶基板上に形成された所定のペロブスカイト組成に対応する金属成分組成を有する有機基結合金属化合物の混合物からなる薄膜を、 $0 \sim 10^{-2}$  atmの酸素分圧の条件下で $150 \sim 400$ ℃で加熱焼成した後、 $500$ ℃以上の温度で加熱焼成して複合金属酸化物の薄膜とすることを特徴とするペロブスカイト構造を有する複合金属酸化物エピタキシャル膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は金属ペロブスカイト構造を有する複合金属酸化物エピタキシャル膜の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ペロブスカイト構造を有する複合金属酸化物エピタキシャル膜は、誘電体材料、圧電体材料、集電体材料、強誘電体材料等の機能材料として使用することが可能である。このような材料の製造方法としては、PVD法や、CVD法等の気相法が知られているが、これらは生産効率の点で未だ満足し得るものではなかった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ペロブスカイト構造を有する複合金属酸化物エピタキシャル膜を生産効率よく製造し得る方法を提供することをその課題とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明によれば、単結晶基板上に形成された所定のペロブスカイト組成に対応する金属成分組成を有する有機基結合金属化合物の混合物からなる薄膜を、 $0 \sim 10^{-2}$  atmの酸素分圧の条件下で $150 \sim 400$ ℃で加熱焼成した後、 $500$ ℃以上の温度で加熱焼成して複合金属酸化物の薄膜とすることを特徴とするペロブスカイト構造を有する複合金属酸化物エピタキシャル膜の製造方法が提供される。

## 【0005】

【発明の実施の形態】本発明のペロブスカイト構造を有する複合金属酸化物（以下、単に金属酸化物とも言う）エピタキシャル膜の製造方法においては、先ず、単結晶基板上に、その金属酸化物の成分組成に対応する有機基結合金属化合物の混合物からなる薄膜を形成する。有機基結合金属化合物（以下、単に金属化合物とも言う）は、有機溶媒に可溶性を示すものであればよく、このようなものには、金属の有機酸塩や錯体が含まれる。これらの具体例としては、例えば、ナフテン酸、2-エチルヘキサン酸、カプリル酸、ステアリン酸、ラウリン酸、酪酸、プロピオン酸、シュウ酸、クエン酸、乳酸、フェノール、P-トルイント酸等の有機酸類、ブチルブチレート等のエステル酸類、ジメチルアミン、アニリン等アミン類、N-メチルアセトアミド、フオルムアミド等のアミド類、ジメチルスホキシド等の硫黄含有化合物、ピリジン、フルフラール等の複素環物質類等を挙げることができる。これらの有機溶媒は、具体的に用いる金属化合物混合物の種類に応じて1種又は2種以上の組合せで適当に選定される。金属化合物混合物溶液中には、粘度調節剤として高分子物質を適量加えることができる。溶液中の金属化合物混合物濃度は特に制約されず、その上限は金属化合物混合物の溶度等によって適宜決められるが、一般的には3~40重量%である。単結晶基板上に金属化合物混合物溶液を塗布する方法としては、従来公知の方法、例えば、浸漬法、スプレー法、ハケ塗り法等の各種の方法を用いることができる。溶液塗布後の乾燥は、減圧乾燥、加熱乾燥及びそれらを組合せた方法等で実施される。基板上に形成される金属化合物混合物の薄膜は、完全乾燥させる必要はなく、幾分の溶媒を含有しても良い。基板上に形成する金属化合物混合物薄膜の厚さは、 $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ である。

TA等の有機酸の金属塩や、金属アセチルアセトナート等の金属錯体等が挙げられる。ペロブスカイト構造の金属酸化物の組成は次式で表される。



式中、AはBa、Sr、Ca、Mg、Pb、La等の典型的金属を示す。BはTi、Zr、Fe、Mn、Co、Ni、Nb、Ta等の遷移金属を示す。前記金属化合物の混合物は、このペロブスカイト構造の金属酸化物の組成に対応する成分組成の混合物からなる。

【0006】単結晶基板上に金属化合物混合物からなる薄膜を形成するには、その金属化合物の有機溶媒溶液を単結晶基板上に塗布し、乾燥すればよい。有機溶媒としては、前記した如き金属化合物を溶解し得るものであればよく、各種のものが単独又は混合物の形で使用される。このような溶媒としては、例えば、ヘキサン、オクタン、ベンゼン、トルエン、テトラリン等の炭化水素類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、アミルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、アセチルアセトン等のケトン類、ジブチルエーテル等のアルデヒド類、キ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、カプリル酸、ラウリン酸、ステアリン酸、ナフテン酸、リノ一酸、オレイン酸、シュウ酸、クエン酸、乳酸、フェノール、P-トルイント酸等の有機酸類、ブチルブチレート等のエステル酸類、ジメチルアミン、アニリン等アミン類、N-メチルアセトアミド、フオルムアミド等のアミド類、ジメチルスホキシド等の硫黄含有化合物、ピリジン、フルフラール等の複素環物質類等を挙げることができる。これらの有機溶媒は、具体的に用いる金属化合物混合物の種類に応じて1種又は2種以上の組合せで適当に選定される。金属化合物混合物溶液中には、粘度調節剤として高分子物質を適量加えることができる。溶液中の金属化合物混合物濃度は特に制約されず、その上限は金属化合物混合物の溶度等によって適宜決められるが、一般的には3~40重量%である。単結晶基板上に金属化合物混合物溶液を塗布する方法としては、従来公知の方法、例えば、浸漬法、スプレー法、ハケ塗り法等の各種の方法を用いることができる。溶液塗布後の乾燥は、減圧乾燥、加熱乾燥及びそれらを組合せた方法等で実施される。基板上に形成される金属化合物混合物の薄膜は、完全乾燥させる必要はなく、幾分の溶媒を含有しても良い。基板上に形成する金属化合物混合物薄膜の厚さは、 $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ である。

【0007】本発明においては、前記のようにして基板上に形成された金属化合物混合物の薄膜を、 $0 \sim 10^{-2}$  atmの酸素分圧の条件下で $150 \sim 400$ ℃で加熱焼成する仮焼成工程と、その仮焼成後に、 $500$ ℃以上の温度で加熱焼成する本焼成工程の2段階の焼成工程を用いて焼成する。前記仮焼成工程における酸素分圧は、 $0 \sim 10^{-2}$  atm、好ましくは $10^{-3} \sim 10^{-4}$  atmである。

り、焼成温度は150~400°C、好ましくは200~300°Cである。焼成時間は、10~360分、好ましくは60~120分である。前記酸素分圧条件は、減圧の採用やアルゴンガス、窒素ガス、ヘリウムガス等の不活性ガスの採用により形成することができる。この仮焼成工程の採用により、後続の本焼成工程で得られる金属酸化物膜のエピタキシャル性を著しく向上させることを可能とする。

【0008】前記本焼成工程における酸素分圧は特に制約されないが、一般的には、0~10<sup>-2</sup> atm、好ましくは10<sup>-4</sup>~10<sup>-3</sup> atmである。焼成温度は500°C以上、好ましくは600~1000°Cであり、その上限温度は1500°C程度である。焼成時間は、10~360分、好ましくは20~60分である。この本焼成工程により、単結晶基板上に形成された金属酸化物エピタキシャル薄膜が得られる。この薄膜の厚さは0.05~5μm、好ましくは0.1~2μmである。

【0009】本発明で用いる単結晶基板としては、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SrTiO<sub>3</sub>、LaAlO<sub>3</sub>、MgO等が用いられる。本発明で用いる単結晶基板は、その格子定数がその上に形成される金属酸化物の格子定数とほぼ一致するもの、通常、金属酸化物の格子定数の不一致の割合が2%以内のものを用いるのが好ましく、このような単結晶基板の採用により、高エピタキシャル性の金属酸化物を得ることができる。

#### 【0010】

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明

する。

#### 実施例1

ナフテン酸バリウムとナフテン酸チタンを1:1に混合したトルエン溶液をSrTiO<sub>3</sub>単結晶(100)面に塗布した後、僅かに酸素を含むAr気流(pO<sub>2</sub>=2×10<sup>-4</sup> atm)中250°Cで2h仮焼後、同様の雰囲気で850°C1h熱処理を行ないBaTiO<sub>3</sub>膜を作った。BaTiO<sub>3</sub>膜のXRD強度(200)と基板SrTiO<sub>3</sub>(200)との強度比は0.11であった。又、β-スキャンでエピタキシーを確認した。

#### 【0011】比較例1

実施例1同様な溶液、基板を用いて塗布を行なった後、空気中450°C10分仮焼の後、pO<sub>2</sub>=2×10<sup>-4</sup> atm、850°Cで1h熱処理し、同様にBaTiO<sub>3</sub>膜(200)と基板SrTiO<sub>3</sub>(200)との強度比は0.03であった。又、β-スキャンでエピタキシーを確認した。この場合、空気中450°Cで仮焼することにより、BaTiO<sub>3</sub>膜のXRD強度は1/4に低下した。

#### 【0012】

【発明の効果】本発明によれば、エピタキシーの高いペロブスカイト構造を有する金属酸化物薄膜を生産効率よくかつ安価に得ることができる。この金属酸化物膜は、その高いエピタキシーに基づいて、各種の機能材料、例えば、誘電体材料、圧電材料、集電体材料、強誘電伝体材料、磁気抵抗効果材料等として有利に用いることができる。

#### フロントページの続き

(72)発明者 山口 厳  
茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院  
物質工学工業技術研究所内

(72)発明者 金 昇源  
茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院  
物質工学工業技術研究所内

(72)発明者 近藤 和吉  
茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院  
物質工学工業技術研究所内